

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256244

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 25/37
C 09 D 5/08

(22) Přihlášeno 11 12 86

(21) PV 9226-86.V

(40) Zveřejněno 13 08 87

(45) Vydáno 15 12 88

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého

Řešení se týká chemie speciálních anorganických látek a řeší způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého. Způsob spočívá v kalcinaci směsi magnaté sloučeniny (oxidu, hydroxidu, uhličitanu) s kyselinou fosforečnou (s molárním poměrem P/Mn ve směsi 1,9 až 2,35 : 1), rychlostí menší než 30 °C/min na teplotu 240 až 950 °C, přičemž v prostoru kalcinované směsi se udržuje tenze vodní páry vyšší než 10 kPa. Řešení se může uplatnit ve fosforečnanové technologii a vzhledem k možnému použití produktu také v pigmentářském průmyslu při přípravkách anti-korozních nátěrových hmot a v agrochemii při přípravě mikroprvkových hnojiv.

Vynález se týká přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého. Cyklo-tetrafosforečnan dimanganatý ($\text{C-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) je termicky a chemicky velmi stabilní látkou s možným použitím jako antikorozní pigment do nátěrových hmot či jako mikroprvkové hnojivo. Dosavadní údaje o jeho termické přípravě vycházejí především ze způsobu kalcinace dihydrátu dihydrogenfosforečnanu manganatého, kdy lze za určitých podmínek kalcinace, dosud však přesněji nespecifikovaných, získat produkt obsahující $\text{C-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Tento způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého však vyžaduje použití výchozího fosforečnanu v čisté podobě.

Získání výchozího dihydrogenfosforečnanu je však náročnou operací a vyžaduje kvalitní výchozí suroviny. S technologickým využitím dihydrogenfosforečnanu manganatého k přípravě cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého proto nelze z uvedených důvodů počítat. Existuje však technologicky schůdnější možnost termické přípravy cyklo-tetrafosforečnanu ze směsi sloučeniny manganaté s těkavým aniontem a kyselinou fosforečnou nebo fosforečnanů amonných.

Dosavadní údaje o podmínkách této přípravy jsou opět neúplné; vždy však údajně vzniká směs kondenzovaných fosforečnanů, přičemž jedním z produktů je i cyklo-tetrafosforečnan dimanganatý. Vedle něho vznikají difosforečnany, vyšší lineární fosforečnany manganaté a samostatnou kondenzací fosforečné složky také vznikají polyfosforečné kyseliny. Tyto kyseliny způsobují snížení obsahu fosforečných aniontů, které by jinak mohly zkondenzovat na manganaté produkty; toto snížení je pak kompenzováno zůstatkem nezreagovaného oxidu manganatého z výchozí manganaté suroviny, jako další nečistoty. Příprava čistého cyklotetrafosforečnanu dimanganatého, nebo produktu s jeho vysokým obsahem, není proto způsoby podle dosavadních údajů možná.

Tyto nedostatky odstraňuje způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého podle vynálezu, jehož podstata spočívá v kalcinaci oxidu nebo hydroxidu nebo uhličitanu manganatého nebo jejich směs spolu s kyselinou fosforečnou, vyznačující se tím, že molární poměr fosforečnanových aniontů k manganatým kationtům je 1,9 až 2,35:1 s výhodou 1,98 až 2,05:1, přičemž na manganatou sloučeninu se působí kyselinou fosforečnou s výhodou hmotnostní koncentrace 45 až 80%.

Získaná směs se s výhodou ponechá před kalcinací v klidu nejméně 30 min a pak se začne zahřívat rychlostí menší než 30°C/min s výhodou rychlostí 2 až 5°C/min na teplotu 240 až 950°C s výhodou na teplotu 300 až 600°C , přičemž v prostoru kalcinované směsi se tenze vodní páry udržuje vyšší než 10 kPa s výhodou 60 až 100 kPa. Pro přípravu cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého ze zcela čistých surovin by byl nejvhodnější molární poměr fosforečnanových a manganatých iontů přesně podle stechiometrie rovný 2:1.

Podle čistoty použité kyseliny fosforečné (obsahu iontů kovů v ní) a podle čistoty manganaté suroviny (příměsí kovů) je třeba upravit v uvedeném rozsahu 1,9 až 2,35:1, přičemž výhodnější je, je-li fosforečnanových aniontů malý přebytek (2 až 2,05:1) než naopak jejich nedostatek oproti stechiometrii. Koncentrace kyseliny fosforečné je z hlediska řízení kondenzačních reakcí a tím i výtěžku a čistoty produktu výhodnější nižší; tato nižší koncentrace výchozí kyseliny však zase způsobuje zvýšení energetických nároků na odpaření přebytečné vody a zvětšuje objem výchozí směsi, jež navíc má charakter řídké suspenze. Její kalcinace potom přináší technické problémy, oproti kalcinaci směsi menšího objemu v podobě tuhé či pastovité, jež vzniká, je-li použita kyselina fosforečná koncentrace v uvedeném výhodném rozsahu 45 až 80 hmot. %.

Jak je uvedeno výše, výchozí směs se dále zpracovává tak, že se s výhodou ponechá před kalcinací v klidu nejméně 30 min a poté se začne zahřívat rychlostí menší než 30°C/min s výhodou rychlostí 2 až 5°C/min na teplotu 240 až 950°C s výhodou na teplotu 300 až 600°C , přičemž v prostoru kalcinované směsi je tenze páry vyšší než 10 kPa s výhodou 60 až 100 kPa. Ponechání směsi, obsahující fosforečnanové a manganaté ionty, před kalcinací alespoň 30 min v klidu, je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce výchozí manganaté sloučeniny s kyselinou fosforečnou; to je neutralizační reakce při použití hydroxidu manganatého, či

zejména pak rozkladné reakce uhličitánu manganatého při jeho použití, neboť uvolňovaný oxid uhličitý a jím způsobená kypění směsí by vlastní kalcinaci komplikovaly. Zahřívání směsí rychlostí menší než $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se volí proto, aby jednotlivé dehydratační a kondenzační reakce postupně probíhající ve směsi mohly při teplotách (nebo v jejich blízkosti), při kterých k nim dochází, proběhnout co nejpomaleji a tím s co nejvyšším výtěžkem. Jinak by docházelo k nežádoucímu štěpení meziproduktů za uvolňování fosforečné složky, jež by pak kondenzovala samostatně na polyfosforečné kyseliny a tím znečišťovala hlavní produkt a snižovala jeho výtěžek. Při volbě velmi nízké rychlosti záhřevu je zase třeba počítat s neúměrným prodloužením doby přípravy produktu a tím i určité zvýšení materiálových a energetických nároků.

Navíc bude v tomto případě i obtížnější udržovat v prostoru kalcinované směsi dostatečnou tenzi vodní páry a tím zabránit možnému štěpení meziproduktů. Spodní nutná hranice teploty kalcinace ($240\text{ }^{\circ}\text{C}$) je dána teplotou pozvolného vzniku prvních částíček cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého. Horní hranice teplotní oblasti kalcinace ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$) souvisí s tepelnou stabilitou cyklo-tetrafosforečnanu, který při této teplotě taje za rozpadu tetrafosforečnanových cyklů a jejich přechodu na vyšší lineární fosforečnany. Výhodná teplota kalcinace v rozmezí 300 až $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ je dána tím, že cyklo-tetrafosforečnan vzniká při teplotě nad $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ již dostatečnou rychlostí a zprvu se tvořící amorfni produkt přechází na mikrokrystalky, jež jsou z hlediska uvažovaného použití, jeho nejvhodnější formou.

Horní hranice této výhodné teplotní oblasti ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$) je pak dána tím, že při této teplotě již reakce vzniku cyklo-tetrafosforečnanu proběhly (pokud bylo použito výhodných rychlostí ohřevu) a to i při vyšších tenzích vodní páry v prostoru kalcinace. Udržování tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi vyšší než 10 kPa je nutné pro zabránění vzniku nežádoucích vedlejších kondenzačních produktů a zabránění odštěpování a samostatné kondenzace fosforečné složky. Přítomná vodní pára jednotlivé kondenzační reakce poněkud zpomaluje, umožňuje jejich kvantitativnější průběh a zabráňuje také vzniku nežádoucí neporézní krusty na povrchu částíček kalcinované směsi, která by bránila kvantitativnímu průběhu dehydratačních reakcí.

Výhodné je udržovat tenzi vodní páry nad 60 kPa , kdy je její působení v uvedeném směru dostatečné. Horní hranice pro výhodnou tenzi páry v prostoru kalcinované směsi - 100 kPa - je dána především nutností zvýšených konstrukčních, materiálových i energetických nároků na kalcinační zařízení a vedení kalcinace, při použití vyšších tlaků než je tlak atmosférický. Navíc zvýšené brzdění kondenzačních a dehydratačních reakcí v důsledku tenze vodní páry nad 100 kPa by opět neúměrně prodlužovalo dobu přípravy produktu.

Podstata způsobu podle vynálezu dále spočívá v tom, že se na produkt po kalcinaci působí kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou s výhodou hmotnostní koncentrace 1 až 10% . Tato operace se provádí jako ev. vyčištění získaného produktu při jeho potřebě ve zcela čisté podobě, např. pro analytické či preparativní účely. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší produkty i ev. zbytky výchozí směsi, které tak přejdou do roztoku. Cyklo-tetrafosforečnan dimanganatý působení těchto kyselin odolává a je tak po loužení kyselinami a po promytí vodou a sušení ve zcela čisté podobě. Jestliže se cyklo-tetrafosforečnan dimanganatý připravuje pro použití k pigmentářským účelům či jako mikroprvkové hnojivo a zejména jestli se připravoval za podmínek podle vynálezu uvedených jako s výhodou, není třeba toto čištění provádět.

Způsob umožňuje přípravu cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého za technologicky schůdných podmínek, s dostatečnou výtěžností a s dostatečnou čistotou produktu. Dovoluje použití i méně kvalitních surovin - zředěné a méně čisté kyseliny fosforečné i méně čisté manganaté sloučeniny. Za podmínek přípravy produktu podle vynálezu označených v předmětu vynálezu jako výhodné, lze připravit prakticky čistý cyklo-tetrafosforečnan dimanganatý. V případě získání méně čistého produktu jej lze způsobem podle vynálezu vyčistit.

P ř í k l a d 1

100 g uhličitanu manganatého (s obsahem 47 % Mn) bylo smícháno s 263 g kyseliny fosforečné koncentrace 65 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno v klidu 2 h. Poté byla směs zahřívána rychlostí 3 °C/min na teplotu 450 °C s výdrží 4 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 80 až 95 kPa. Bylo získáno 185 g produktu, který obsahoval více než 97 % cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého.

P ř í k l a d 2

100 g oxidu manganatého (s obsahem 77 % Mn) bylo smícháno s 327 g kyseliny fosforečné koncentrace 85 hmot. % H_3PO_4 a po 1 h ponechání v klidu byla směs zahřívána rychlostí 5 °C/min na teplotu 500 °C s výdrží 3 h na této teplotě. Tenze páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 70 až 85 kPa. Produkt po kalcinaci obsahoval více než 96 % cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého. Loužením za horka kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 5 hmot. % HCl, promytím vodou a usušením při 100 °C bylo získáno 286 g čistého cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého.

P ř í k l a d 3

100 g kaše odpadního hydroxidu manganatého s obsahem 33 % Mn bylo smícháno se 303 g odpadní kyseliny fosforečné s obsahem 40 hmot. % H_3PO_4 a směs byla zahřívána rychlostí 1 °C/min na teplotu 350 °C, s výdrží 2 h na této teplotě. Tenze vodní páry byla v prostoru kalcinované směsi udržována na 30 až 40 kPa. Produkt obsahoval 91 % cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého a byl dále za horka loužen kyselinou sírovou 10 % hmot. koncentrace, promyt vodou a sušen při 200 °C. Bylo získáno 116 g čistého cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého kalcinací oxidu nebo hydroxidu nebo uhličitanu manganatého nebo jejich směsi spolu s kyselinou fosforečnou vyznačující se tím, že molární poměr fosforečnanových aniontů k manganatým kationtům je 1,9 až 2,35:1, s výhodou 1,98 až 2,05:1 a na manganatou sloučeninu se působí kyselinou fosforečnou s výhodou hmotnostní koncentrace 45 až 80 %, přičemž získaná směs obsahující manganaté a fosforečnanové ionty se s výhodou ponechá před kalcinací v klidu alespoň 30 min a poté se začne zahřívát rychlostí menší než 30 °C/min, s výhodou rychlostí 2 až 5 °C/min, na teplotu 240 až 950 °C, s výhodou na teplotu 300 až 600 °C, přičemž v prostoru kalcinované směsi je tenze vodní páry vyšší než 10 kPa, s výhodou 60 až 100 kPa.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se na produkt po kalcinaci působí kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 1 až 10 %.